

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-26003

(P2002-26003A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 4 D 0 7 5
			P 4 J 0 3 8
B 0 5 D 5/12		B 0 5 D 5/12	D 5 F 0 3 3
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y 5 F 0 5 8
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-106073 (P2001-106073)

(22) 出願日 平成13年4月4日 (2001.4.4)

(31) 優先権主張番号 60/194356

(32) 優先日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッドAPPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

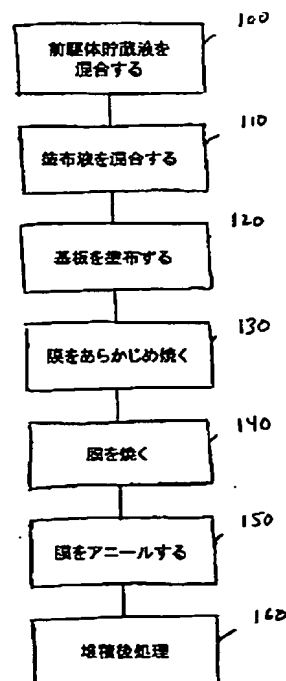
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極低誘電率化学調剤用のイオン系添加物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多孔質シリコン酸化物をベースにした膜を堆積するための前駆体溶液調剤を提供する。

【解決手段】 前駆体溶液調剤には、シリコン酸化物、水、溶媒中に精製された非イオン系界面活性剤と添加物が含まれる。添加物は、酸性の前駆体溶液中でアンモニウムイオン種の塩を作るアミン添加物又はイオン系添加物である。この前駆体溶液調剤を使うことにより、2.5よりも小さい誘電率、適切な力学的特性、及び最小レベルのアルカリ金属不純物を有する膜を形成することができる。1つの実施形態においては、界面活性剤を精製して、テトラアンモニウム塩及びアミン等のアミン添加物又はイオン系添加物を、前駆体原液に加えることによって達成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板にわたって誘電層を形成するプロセスであって、

シリコン酸化物、水、溶媒、非イオン系界面活性剤、イオン系添加物及び酸触媒の可溶性源を含む溶液で前記基板を塗布するステップ、

前記溶液を多孔質シリコン酸化物膜に硬化させるために、前記塗布された基板を処理するステップ、を含む、前記プロセス。

【請求項2】 前記非イオン系界面活性剤が、アルカリ金属不純物を除去するために先ず精製される、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】 前記非イオン系界面活性剤が、50ppbに等しいかそれよりも低いアルカリ金属を含む、請求項1記載のプロセス。

【請求項4】 前記イオン系添加物が、(a) テトラアルキルアンモニウム塩、(b) テトラオルガノアンモニウム塩、(c) 酸性媒体中のオルガノアミン、及びこれらの組み合わせ、よりなる群から選択される化合物である、請求項1記載のプロセス。

【請求項5】 前記イオン系添加物が、テトラアルキルアンモニウム塩、及び、Rが鎖長1から24の疎水性リガンドであり $A^-$ がアニオンである、一般的なカチオン系組成 $[NR(CH_3)_3]^+A^-$ の塩よりなる群から選ばれる化合物である、請求項1記載のプロセス。

【請求項6】 前記イオン系添加物が、0.1から2000ppmの範囲の量において前記溶液に加えられる、請求項1記載のプロセス。

【請求項7】 前記イオン系添加物が、(a) テトラメチルアンモニウム塩及び(b) 300℃と450℃との間の温度に加熱することによって、残留物を残さず揮発性種への完全な分解を示す塩、よりなる群から選択される、請求項1記載のプロセス。

【請求項8】 前記イオン系添加物は、Rが、テトラメチルアンモニウムとセチルトリメチルアンモニウムを含む鎖長1から24の疎水性リガンドであり、 $A^-$ が、ギ酸エステル、硝酸エステル、シュウ酸エステル、アセテート、リン酸エステル、炭酸エステル、水酸化物及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるアニオンである、一般的な組成 $[NR(CH_3)_3]^+A^-$ のカチオン系添加物よりなる群から選ばれる化合物である、請求項1記載のプロセス。

【請求項9】 前記イオン系添加物が、テトラメチルアンモニウムギ酸エステル、テトラメチルアンモニウム硝酸エステル、テトラメチルアンモニウムシュウ酸エステル、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウム水酸化物、及び、300℃と450℃との間の温度に加熱することによって、残留物を残さず揮発性種への完全な分解を示す塩、よりなる化合物の群から選ばれるテトラメチルアンモニウム塩である、請求項

1記載のプロセス。

【請求項10】 前記溶液が、少なくとも第一の混合物と第二の混合物とを化合させることによって調剤される、請求項1のプロセス。

【請求項11】 前記第一の混合物と前記第二の混合物とが、前記塗布の前に化合される、請求項10記載のプロセス。

【請求項12】 前記第一の混合物が、溶媒、水、酸触媒及びイオン系添加物を含み、前記第二の混合物が、可溶性シリコン酸化物源及び溶媒を含む、請求項10に記載のプロセス。

【請求項13】 基板にわたって誘電層を形成するプロセスであって、

シリコン酸化物、水、溶媒、非イオン系界面活性剤、イオン系添加物及び酸触媒の可溶性源を含む溶液で前記基板を塗布するステップ、前記溶液を多孔質シリコン酸化物膜に硬化させるために、前記塗布された基板を処理するステップであって、前記非イオン系界面活性剤は、アルカリ金属不純物を除去するために先ず精製され、前記イオン系添加物が、(a) テトラアルキルアンモニウム塩、(b) テトラオルガノアンモニウム塩、(c) 酸性媒体中のオルガノアミン、及びこれらの組み合わせ、よりなる群から選択される、前記ステップ、を含む、前記プロセス。

【請求項14】 基板にわたって誘電層を形成するプロセスであって、

シリコン酸化物、水、溶媒、非イオン系界面活性剤、イオン系添加物及び酸触媒の可溶性源を含む溶液で前記基板を塗布するステップ、前記溶液を多孔質シリコン酸化物膜に硬化させるために、前記塗布された基板を処理するステップであって、前記非イオン系界面活性剤が、アルカリ金属不純物を除去するために先ず精製され、前記イオン系添加物が、テトラメチルアンモニウムギ酸エステル、テトラメチルアンモニウム硝酸エステル、テトラメチルアンモニウムシュウ酸エステル、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウム水酸化物、及び、300℃と450℃との間の温度に加熱することによって、残留物を残さず揮発性種への完全な分解を示す塩、よりなる化合物の群から選ばれるテトラメチルアンモニウム塩である、前記ステップ、を含む、前記プロセス。

【請求項15】 基板にわたって誘電層を形成するプロセスであって、

シリコン酸化物、水、溶媒、非イオン系界面活性剤、イオン系添加物及び酸触媒の可溶性源を含む溶液で前記基板を塗布するステップ、前記溶液を多孔質シリコン酸化物膜に硬化させるために、前記塗布された基板を処理するステップであって、前記イオン系添加物が、Rが、テトラメチルアンモニウ

ムとセチルトリメチルアンモニウムを含む鎖長1から24の疎水性リガンドであり、 $A^-$ が、ギ酸エステル、硝酸エステル、シュウ酸エステル、アセテート、リン酸エステル、炭酸エステル、水酸化物及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるアニオンである、一般的な組成 $[NR(CH_3)_3]^- A^-$ のカチオン系添加物よりなる群から選ばれる化合物である、前記ステップ、を含む、前記プロセス。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】関連出願の相互参照本出願は、2000年4月4日に出願された米国仮出願第60/194356号であって、本明細書に参考文献として取り込まれている出願の利益を主張する。

#### 【0002】

【発明の背景】本発明は、誘電層の形成に関連する。より具体的には、本発明は、集積回路においてプリメタル又はインターメタル誘電層として特に有効な低誘電率膜を形成するための方法に関連する。

【0003】集積回路が数十年前に最初に導入されてから、半導体デバイス形状は、その大きさにおいて劇的に減少し、この傾向が続くであろうということは全てにおいて指示されるところである。今日のウエハ製造プラントにおいては、縮小しているデバイスが日常的に生産されているが、将来のプラントでは、より小さな形状のデバイスがまもなく生産されるであろう。

【0004】集積回路上のデバイスの大きさが減少され続けるためには、低誘電率を有する絶縁物が使われる必要がある。このような膜は、プリメタル誘電(PMD)層及びインターメタル誘電(IMD)層として、相互結合金属化のRC時延を減少させ、金属化における異なるレベル間でのクロストークを防いで、デバイスの電力消費を減少させるために特に望ましい。そのため、幾つかの半導体メーカ、材料供給元と研究機関は、低誘電率及び極低誘電率膜を同定することに集中してきた。本明細書では、低誘電率材料とは、3.0から2.5の間の誘電率を有する膜のことであり、極低誘電率(「ELK」)膜とは、2.5以下の誘電率から2.0以下に及ぶ誘電率を有する膜のことである。

【0005】誘電率を減少させるための1つの方法は、誘電膜層内へ高い多孔性をもたらすことである。空気の誘電率は、名義上1である。よって、誘電膜は、多孔質にされると固体膜と比較してより低い誘電率を有する傾向にあり、2.5よりも小さな誘電率値が達せられるようになる。

【0006】特定種のELK材料を形成する1つの方法は、ゾル-ゲルプロセスに基づく。この方法においては、高い多孔性膜が、テトラエチルオルトケイ酸エステル(TEOS)等のシリコンアルコキシドの加水分解と重縮合によって生産される。ゾル-ゲルプロセスは、セラミック材料を作るための多様な溶液プロセスである。

一般に、ゾル-ゲルプロセスには、均一な液体「ゾル」(大部分はコロイド状)から固体「ゲル」位相への、系の移行が含まれる。「ゾル」の調製に使われる開始材料は、一般には、シリコンアルコキシド等の無機塩又は化合物である。一般に、前駆体溶液は、スピニング方法によって基板上に置かれる。一般的なゾル-ゲルプロセスでは、前駆体が一連の加水分解及び重合反応を受け、コロイド状の懸濁液又は「ゾル」を形成する。「ゾル」を更に処理することにより、異なる形式でセラミック材料を作ることが可能になる。更に処理することには、熱的に不安定な成分を熱分解することがある。それには、蒸着によって誘導される自己アセンブリとそれに続くテンプレート熱分解による界面活性剤をテンプレートとした規則正しいメソ構造膜の形成が含まれる。

【0007】多孔性の低誘電率膜を形成するための特定のゾル-ゲルをベースにした処理では、界面活性剤は、膜の多孔性のためにテンプレートの働きをする。多孔質膜は、一般に、超分子アセンブリを形成するために、ゾル-ゲル前駆体を基板上に堆積し、その後ゾル-ゲル前駆体の溶媒成分を選択的に気化させることによって形成される。アセンブリは、その後、およそ300℃から450℃の間の温度域で、超分子界面活性剤テンプレート的高温分解によって、多孔質膜に形成される。この特定のゾル-ゲル・ベースのプロセスにより、制御可能な細孔サイズで、細孔サイズの有利に狭い分布を持つ多孔質膜が生産され、集積回路製造のために有益となっている。

【0008】図1は、先に提案されたELK膜を堆積するための、基礎的なゾル-ゲルをベースとした処理を図示するフローチャートである。図1で示すように、第1ステップは、前駆体貯蔵液の合成(ステップ100)である。たとえば、前駆体貯蔵液は、可溶性シリコン酸化物源(例えばTEOS、水)、溶媒(例えばアルコール)、触媒(例えば塩酸)を特定のモル比で所定の環境条件で化合させることによって調製され、特定の時間にわたって混合される。

【0009】原液が得られると、塗布液が混合される(ステップ110)。塗布液を調製する一般的な手順は、界面活性剤を原液に加えることである。界面活性剤は、多孔質シリカのためのテンプレートとして使われる。後のプロセスで、界面活性剤は焼かれる(すなわち、灰にされる)多孔質シリコン酸化物膜を残す。一般の界面活性剤は、同時に親水性であり疎水性という両媒性な性質を示す。両媒性界面活性剤は、水にとっても親和的な親水基と水をはねのける長い疎水性基を有する。長い疎水性基は、後に多孔質膜の孔を供給するテンプレート部の働きをする。両親媒性物質は、スピニング塗布中に溶媒が除去されると、溶液中及び固体化するゲル中で、超分子アレーに凝集することができる。そして、多孔質膜のテンプレートとして機能する構造を作り上げる。これらのアレーの中でテンプレートになる酸化物は、制御

可能な細孔サイズと形を示す材料になる。界面活性剤は、アニオン系、カチオン系又は非イオン系物質であり得るが、IC利用の誘電層の形成のためには、非イオン系活性剤がむしろ好まれる。酸触媒は、超分子凝集体でシリカの縮合反応を速めるために加えられる。

【0010】塗布液は、混合されてからスピニング・プロセスを使って基板上に置かれる（ステップ120）。このプロセスでは、遠心ドレーニングにより、基板が一樣に塗布液で被覆されることが確実にされる。その後、塗布された基板は、TEOS前駆体の加水分解を完了し、ゲル化プロセスを続け、膜から残っている溶媒を取り除くために、予め焼かれる（ステップ130）。

【0011】その後、予め焼かれた基板は、堅焼きの膜を形成するために、さらに焼かれる（ステップ140）。焼きステップに選択される温度域は、スピン・キャストされた膜から過剰な水が蒸発することを確実にする。この段階で、膜は、シリカと界面活性剤の堅焼きマトリックスとから構成され、界面活性剤は、利用される界面活性剤の量とその種類に特徴的な相互結合構造を持つ。相互結合構造は、次の界面活性剤抽出フェーズの実行を補助する。相互結合構造は、その後、界面活性剤分子が多孔質酸化マトリックスから逃れるための連続的な経路を供給する。

【0012】一般的シリカベースの膜は、たびたび親水性の孔壁を有し、周囲の環境から積極的に湿気を吸収する。およそ78の誘電率（k）を持つ水が、多孔質膜に吸収されると、膜の低k誘電性は悪影響を受ける。一般に、これらの親水性膜は、上昇温度において焼かれ、湿気が取り除かれ、シリカ-界面活性剤マトリックスから界面活性剤が溶脱及び抽出される。このようなアニールステップにより、相互に結合した孔を示す多孔質膜ができる（ステップ150）。しかし、膜はこの手順の後も吸湿に敏感であるので、これは堆積プロセスでの暫定的な処置である。

【0013】幾つかのゾル-ゲルプロセスには、堆積後の処理ステップが更に含まれる。このステップは、孔の表面に種々の望ましい特性を加えるために、その表面を修飾することを目的とする。望ましい特性とは、疎水性、及び特定の化学物質に対しての増大した抵抗等である。膜をより安定にする一般的処理は、脱水プロセスで、HMDS（ヘキサメチルジシラザン  $[(CH_3)_3Si-NH-Si-(CH_3)_3]$ ）を使った処理である。これによって、ヒドロキシル基が取り除かれ、トリメチルシリル基と取り換えられ、膜が疎水性になる（ステップ160）。あるいは、このようなシリレーションステップにより、例えばメチルトリエトキシシラン、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ （MTES）等のアルキル置換されたシリコン前駆体を前駆体調剤に加えることによって、多孔物質はより疎水性になる。液体前駆体調剤中で、MTES（たとえば30-70%）でTEOSの大部分を置換することにより、引

き続きHMDSに晒さなくても、吸湿に対して良い抵抗を示す膜を生成することがわかった。

【0014】ELK材料を堆積するための上記のゾル-ゲルプロセスへの種々の代替法が提案されてきた。これらの代替法の多くは、上述と同様の基本的一般処理法によるが、塗布液中の成分の選択、処理時間、及び/又は温度を異なるものとし、特定のステップを合わせ、及び/又は他のステップをいろいろなサブステップに分けている。

【0015】しかし、本発明者に知られている変形又は代替法のどれもが、集積回路製作のためには適当でない。これは、容認できない不純物種によるか、多孔質なELK堆積のために使われる前駆体溶液中に、市販の界面活性剤成分に関連する上手く制御されていないか制御されていない不純物レベルによるものである。

【0016】膜が適当であり、IC製造のために成功する集積化を許容するには、膜は制御されたレベルに不純物を有していなければならない。または、膜は、マイクロエレクトロニクス素子のシリコン酸化物をベースにする絶縁膜において有害である不純物を最小レベルに有する成分を使って堆積されなければならない。シリコン酸化物をベースにする絶縁膜において有害である不純物とは、ナトリウムとカリウムのようなアルカリイオンを含む。これらは、電界の影響で移動し不揮発性である。一般に、これらの不純物は、界面活性剤がテンプレートになった多孔質酸化前駆体調剤における界面活性剤の一部として膜に導入される。

【0017】アルカリ金属イオン（例えばナトリウムとカリウム）が、MOSトランジスタ絶縁物及び多層間相互結合絶縁物として使われる二酸化珪素膜から、厳格に除外されなければならないことは、半導体集積回路の産業界で知られている。これらの正に荷電したイオンは、電場に晒されると移動しやすく、正にバイアスされた膜から負にバイアスされた膜の方へドリフトしてしまい、容量電圧シフトを引き起こしてしまう。その非偏在性と高い移動性とのため、ナトリウムの除外が最も多くの注目を受けてきた一方で、他のアルカリイオン（特にカリウムとリチウム）もまた、等しく問題を含んでおり、絶縁膜から除外されなければならない。集積回路に利用する化学的前駆体溶液（例えばTEOS）のためのアルカリ金属不純物仕様は、各々の種類のアルカリ金属に対して、許容できる不純物レベルをおよそ20ppbに設定する。

【0018】上述の通り、界面活性剤は、アニオン系、カチオン系又は非イオン系物質であり得るが、マイクロエレクトロニクスの利用のためには、一般には、非イオン系界面活性剤が好ましい。大部分のアニオン系界面活性剤はマイクロエレクトロニクスの利用にふさわしくない。これは、マイクロエレクトロニクス素子での汚染物とみなされる、アルカリ、アルカリ土類金属、硫酸エス

テル又はスルホン酸基を分子が含むからである。カチオン系界面活性剤は構造的にアニオン系界面活性剤と異なるけれども、同じような問題を持っている。カチオン系界面活性剤は、必然的に対イオンを取り込むからである。このようなイオンは、膜に残って電界の下で移動し、金属又はバリア膜の腐食を促進し得る。

【0019】従って、マイクロエレクトロニクス利用のために許容できない不純物を含まないが、低誘電率膜を生産する界面活性剤を使用する調剤の必要がある。

【0020】

【発明の概要】本発明の実施形態では、前駆体溶液調剤を利用するゾル-ゲル法を使って、多孔質シリコン酸化物をベースにした膜を堆積するためのプロセスを提供する。前駆体溶液調剤には、他成分中に精製された非イオン系界面活性剤と添加物が含まれる。添加物は、酸性の前駆体溶液中でアンモニウムイオン種の塩を形成するアミン添加物又はイオン系添加物である。この前駆体溶液調剤を使うことにより、2.5よりも低い誘電率、1Cを製造するにおいてIMD又はPMD層に十分な力学的特性、最小レベルのアルカリ金属不純物を有する膜を形成することができる。これは、1つの実施形態においては、界面活性剤を精製して、テトラアルキルアンモニウム塩及びアミンの等のイオン系添加物又はアミン添加物を前駆体原液に加えることによって達成される。

【0021】ある実施形態においては、イオン系添加物は、Rが、テトラメチルアンモニウムとセチルトリメチルアンモニウムを含む鎖長1から24の疎水性リガンドであり、A<sup>-</sup>が、ギ酸エステル、硝酸エステル、シュウ酸エステル、アセテート、リン酸エステル、炭酸エステル、水酸化物及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるアニオンである、一般的な組成  $[\text{NR}(\text{CH}_3)_3]^- \text{A}^-$  のカチオン系添加物よりなる群から選ばれる化合物である。イオン成分を増加させるために、テトラメチルアンモニウム塩、より一般的には、テトラアルキルアンモニウム塩、又はテトラオルガノアンモニウム塩若しくはオルガノアミンが、酸性溶媒中で、界面活性剤をテンプレートにした多孔質酸化物調剤へ加えられる。これにより、界面活性剤の精製中に除去されるが、誘電率に有利な効果を示すことが認められたアルカリイオン不純物が置換される。

【0022】本発明のこれらの実施形態及び他の実施形態並びにその利益の詳細を、以下の記載及び添付の図面と共に説明する。

【0023】

【具体的な実施形態の説明】本発明の実施形態は、多孔質シリコン酸化物誘電層の種類の層を堆積するために使われるスピノン前駆体溶液のための特定成分に向けられている。具体的には、本発明の実施形態では、多孔質ELK材料を堆積するために精製された界面活性剤を使う添加物であって、特定の前駆体調剤との関連で使用する

ための添加物の説明がされている。界面活性剤は、界面活性剤分子から不純物を除去し、集積回路製造に有害である既知のアルカリ金属及びアルカリイオン不純物の存在を減少又は除去させるために精製される。

【0024】半導体集積回路産業においては、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムとカリウム）は、MOSトランジスタ絶縁物と多層間相互結合絶縁物に使われる二酸化珪素膜から排出されるべきであるということが知られている。それは、このような正に荷電したイオンは、電場に晒されると移動しやすく、正に荷電した膜のインターフェースから負にバイアスされた膜のインターフェースへとドリフトし、容量電圧シフトを引き起こす。その非偏在性と高い移動性のため、ナトリウムの除外が最も多くの注目を受けてきた一方で、他のアルカリイオン（特にカリウムとリチウム）も等しく許容レベルに保たれるべきである。集積回路に利用する化学的前駆体溶液（例えばTEOS）のためのアルカリ金属不純物仕様は、各々の種類のアルカリ金属に対して、許容できる不純物レベルをおよそ20ppbに設定する。

【0025】発明者は、アルカリ金属イオンが、集積回路のために一般に使われている密なシリコン酸化物膜に比べ、多孔質のシリコン酸化物をベースにした膜中で高い易動度を持つことを見出した。ナトリウムイオンに比べて、密なシリコン酸化物膜中で非常に低い移動度を持つセシウムイオンでさえ、電場の影響下では、多孔質ELK膜を通して移動することが明らかにされた。従って、多孔質のシリコン酸化物をベースにした膜に対しては、ELK膜の化学前駆体溶液中でのアルカリ金属不純物濃度は、各種のアルカリ金属につき20ppbより少なくなければならない。将来、これらの要求は緩くなるかもしれないが、アルカリ金属不純物濃度を制御することは重要である。

【0026】望ましい低誘電率の多孔質膜を形成するために、市販の精製されていない界面活性剤を化学的調剤に使うこともできるが、最終的な膜が、許容可能なレベルをはるかに越える不純物を含んでしまう。よって、界面活性剤は精製されなければならない。界面活性剤の精製は、一般的な手法によって行うことができる。例えば、アルカリイオンが保持され、その代りに水素イオンが放たれる、イオン交換カラムを利用することができる。精製されていない界面活性剤は、一般に、およそ100から1000ppmの範囲のアルカリイオン濃度を持つ。界面活性剤の精製の目的は、アルカリイオンの不純物レベルを、50ppb未満に減少させることである。ELK膜の化学前駆体液中でのアルカリイオン不純物の許容濃度は、各アルカリ元素につき、10ppb未満である。

【0027】しかし、驚くべきことに、望ましくないアルカリ金属イオン不純物（最も顕著にはナトリウム又はカリウムイオン）を除去するために（50ppb未満の

レベルのアルカリイオン不純物を含むように) 精製された界面活性剤を含む前駆体調剤から膜を堆積すると、堆積された膜は、比較的高い誘電率を示し、密な二酸化珪素の誘電率に近づくということを発明者は発見した。このことは、メソフェーズの弱い分離により、及び/又はか焼の間に多孔質構造が崩れてしまったことにより、安定メソフェーズが形成されなかったことによるものと発明者は信じている。

【0028】非常に重大なことに、イオン又はアミン添加物の特定種が比較的低濃度で調剤に加えられる場合、望ましい低誘電率の多孔質膜を生産するためには、精製された界面活性剤を使うことができるということがその後に見出された。これらの不純物は、多孔質膜を供給するために、界面活性剤を除去して熱分解を許容し崩壊を防ぐよう、メソフェーズ分離を強化して孔壁の硬化を進めると思われている。

【0029】通常、イオン系添加物は、一般的組成  $[\text{NR}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{A}^-$ 、を持つ一群のカチオン系添加物から選ばれる化合物である。ここで、Rは、テトラメチルアンモニウムとセチルトリメチルアンモニウムを含む1から24の鎖長の疎水性リガンドであり、 $\text{A}^-$ はアニオンである。アニオンは、本質的には、ギ酸エステル、硝酸エステル、シュウ酸エステル、アセテート、リン酸エステル、炭酸エステルと水酸化物及びこれらの組み合わせから成る群から選ばれる。イオン成分を増加させるために、テトラメチルアンモニウム塩、より一般的には、テトラアルキルアンモニウム塩、又はテトラオルガノアンモニウム塩若しくはオルガノアミンが、酸性溶液中で、界面活性剤をテンプレートにした多孔質酸化物調剤へ加えられる。これにより、界面活性剤の精製中に除去されるが、誘電率に有利な効果を示すことが見出されたアルカリイオン不純物を置き換える。

【0030】一般に、上述されているように、添加物は、イオン系添加物であってもよいが、その代わりとして、酸性前駆体溶液中で、アンモニウムイオン種の塩を形成する、アミン添加物であってもよい。特定の理論に制限されるわけではないが、発明者は、酸性前駆体溶液中でアンモニウムイオン種の塩を形成するアミン添加物が、多孔質膜の形成にとって重要である、膜の熱処理中のpHシフトを容易にすることを示唆している。

【0031】適当なアミン添加物は、以下の群から選ばれる：TEDA (トリエチレンジアミン)  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_2$ ; DELA (ジエタノールアミン)  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ; TELA (トリエタノールアミン)  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ; APDEA (アミノプロピルジエタノールアミン)  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ ; PACM (ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン)  $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NH}_2$ ; QUIN (キヌクリジン)  $\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{CH}$ ; 3-キヌクリジノール  $\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{CH}$ ; TMA (トリメチルアミン)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ; TMEDA (テトラメチルエチレンジアミン)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; TMPDA (テトラメチル-1,3-プロ

パンジアミン)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; TMAO (トリメチルアミンオキシド)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{O})$ ; PC-9 (N,N,N'-トリス(N',N'-ジメチル3-アミノプロピル)アミン)  $(\cdot(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ; PC-77 (3,3'-ビス(ジメチルアミノ)-N-メチルジプロピルアミン)  $((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ ; CB (コリン水酸化物)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ; DMAP (4-ジメチルアミノピリジン)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ; DPA (ジフェニルアミン)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{NH}$ ; TEPA (テトラエチレンペンタミン)  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$

E L K膜の多数の代替実施例はスピンオン溶液成分の選択、特に、界面活性剤、添加物、処理時間及びパラメータ、に依存して、E K L膜の数々の代替的实施態様が堆積されることが認識されよう。本発明の幾つかの実施形態に従って堆積されたE K L膜は、以下の特性を示す。

【0032】膜は、本質的に、Si-O及びSi-CH<sub>3</sub>結合で構成されている。4から2.5の範囲の誘電率。20%から60%の有孔率。1.4 GPaから10 GPa、一般には、2 GPaから6 GPaの弾性係数。0.2から2.0 GPa、一般には、0.4 GPaから1.2 GPaの硬度値。633 nmにおいて、1.1から1.5の屈折率。

【0033】最終的な化学前駆体調剤における添加物のレベルは、およそ0.1から2000 ppmの範囲であり、幾つかの実施形態においては、1から500 ppmの範囲である。

【0034】上述したように、図1で示されている特定のゾル-ゲルベースのプロセスは、界面活性剤がテンプレートにされたE L K膜を堆積するために使われる。図1の100から160のステップにおいて、E L K膜は、テンプレートにされたゾル-ゲルE L K化学前駆体調剤を作ること、その前駆体調剤によって基板をスピン塗布すること、そして基板上に多孔質誘電層を形成するために塗布された膜を熱処理することによって形成される。本発明の具体的実施形態は、前駆体溶液組成を構成するための特定の方法に向けられており、図1のステップ100とステップ110で説明されている。

【0035】具体的には、本発明の実施形態によると、テンプレートにされたゾル-ゲルE L K化学物質前駆体は、2つの溶液を混合して、その混合液に精製された界面活性剤を加えることによって調剤される。ここで、第1の溶液は、可溶性シリコン酸化物源 (例えばTEOS)、アルキル基が置換されたシリコン前駆体 (例えばMTES) 及び溶媒を混合することによって得られる。また、第2の溶液は、水、酸触媒及び添加物を混合することによって得られる。上述したように、添加物はイオン系添加物であっても、それに代替するアミン添加物であっても先に述べたように酸性の前駆体調剤においてアンモニウムイオン種の塩を作るものであってもよい。

【0036】あるいは、本発明のその他の実施形態によると、テンプレート化されたゾル-ゲルE L K化学物質

前駆体は、2つの溶液を互いに混合することによって調剤される。第1の溶液は、可溶性シリコン酸化物源（例えばTEOS）と、アルキル基が置換されたシリコン前駆体（例えばMTES）と、溶媒と、精製された界面活性剤とを混合することによって得られる。また、第2の溶液は、水、酸触媒及び添加物を互いに混合することによって得られる。さらにここで、この添加物は、イオン系添加物であっても、それに代替するアミン添加物であっても先に述べたように酸性の前駆体調剤においてアンモニウムイオン種の塩を作るものであってもよい。

【0037】しかし、他の代替前駆体調剤では、精製された界面活性剤は、シリカを含んでいる溶液ではなくて、水と酸と添加物を含んでいる溶液に加ええられる。2つの別々の溶液を作ることが望ましい。その1つが、溶媒、水、酸、添加物を含んでいる溶液であって、他が、シリカ前駆体と溶媒を含んでいる溶液である。界面活性剤は、どちらの溶液に加えられてもよい。これらの2つの溶液から最終的な前駆体溶液を作ることにより、貯蔵寿命の長い2つの溶液を生成することが可能である。これは、比較的短い貯蔵寿命を持っている他の非常に反応しやすい溶液に比べて商業上有利である。2つの溶液を混ぜることによって作られる最終的な前駆体溶液は、2つの別々の溶液より非常に短い貯蔵寿命を持つ。たとえば、2つの別々の溶液は、化学的に安定であり、6ヵ月以上の貯蔵寿命を持つ。一方、基板を塗布するために使われる最終的な前駆体調剤は、1週間以内であれば化学的に安定している。貯蔵寿命が長い2つの溶液から最終的な前駆体溶液を作るもう一つの利点は、基板を塗布する前に非常に高い反応性混合物を作ることができる点にある。非常に高い反応性混合物は、塗布された基板のより速い硬化を許容し、減少した時間で安定な膜を作る。よって、ウエハに適用されるより反応性のある調剤混合物を作るために、まず、貯蔵寿命の長い2つの溶液を互いに混合するための堆積装置が開発され得る。

【0038】このような堆積装置の実例は、「ULTRASONIC SPRAY COATING OF LIQUID PRECURSOR FOR LOW K DIELECTRIC COATINGS」と称される、アプライドマテリアルズ社に譲渡された同時継続出願中の米国出願番号第09/692660号において記述されている。その全体が、参考文献として本明細書に取り込まれている。

【0039】本発明の実施形態は、本発明の方法に従って調製される例示的な調剤（発明の実施例1）は、2つの比較例と比べることによってさらに記載される。比較例（すなわち、比較例1及び比較例2）では、産業上利用可能な（精製されていない）界面活性剤を使ったアルカリ前駆体溶液調剤（すなわち、比較例1）、及び、精製された界面活性剤を使った種々の調剤（すなわち、比較例2）を含む先行技術プロセスが記載されている。本発明の実施例（すなわち、実施例1）は、界面活性剤の精製によって除去された材料不純物の効果を補償するため

に、添加物の追加量が増えられた調剤について記載している。

【0040】精製された調剤（比較例2）又は添加物を有する調剤（発明の実施例1）について記述する前に、精製されていない界面活性剤を使っている前駆体調剤の例（比較例1）を以下に記載する。この例（比較例1）は、残りの実例のための基礎となっている。

【0041】（比較例1：精製されていない界面活性剤を使った前駆体調剤）この例では、多孔質酸化物をベースにした膜を形成するために、精製されていない界面活性剤を使って前駆体調剤を調製する先行技術のプロセスについて記載する。この調剤を使うと、ELK膜を、上述のとおりステップ100～ステップ150のゾルゲルをベースにしたプロセスに従って堆積することができる。ステップ100～ステップ150の間に、主にシリコン/酸素化合物、水、溶媒、界面活性剤及び触媒からなる、少なくともシリカ前駆体を含む前駆体溶液を作った。前駆体溶液をウエハ上でスピニングにかけ、そしてウエハを、チャンバ内で、およそ0.1トルから大気圧の範囲の圧力を持つ不活性又は酸化環境内で、およそ30から3600秒の間、およそ90℃から450℃間の種々の温度で焼くことによって熱処理した。シリコン/酸素化合物は、テトラエチルオルトシリケート、テトラメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルジシラザン、及びこれらの組み合わせよりなる群から選んだ。溶媒は、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、モノプロピルエーテル、n-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、及びこれらの組み合わせよりなる群から選んだ。触媒は、酢酸、ギ酸、グリコール酸、グリオキシル酸、シュウ酸及び硝酸よりなる群から選んだ。界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレン酸化物-酸化プロピレン-ポリエチレンオキシド・トリブロック・コポリマー（例えばBASFによって市場に出される界面活性剤のブルロニックス系とICIによって市場に出されるBerij系）、オクタエチレングリコールモノデシルエーテル、オクタエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル、トリトン™100、トリトン™114、トリトン™45よりなる群から選ばれた非イオン系活性剤、又は関連する化合物及びこれらの組み合わせであった。使われた界面活性剤は、精製されていない特定のものであって、ユニオン・カーバイドより提供された。具体的には、トリトン™114界面活性剤であり、オクチルフェノールエトキシレートタイプの界面活性剤である。X-114界面活性剤の使用により、リストに掲げられた他の非トリトン系界面活性剤に比べて、より小さくてより均一な細孔サイズを持つ膜が形成される。

【0042】具体的には、この例（比較例1）で使われる特定の前駆体調剤は、以下の成分を有するものであ

る：テトラエトキシシラン（TEOS）（22.5 gms）、メチルトリエトキシシラン（MTES）（22.5 gms）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGPE）（46.72 gms）、0.1N硝酸（24 gms）、トリトンX-114（9.67 gms）（トリトン114は、ユニオン・カーバイド社によって製造されるエトキシ化されたp-tert-オクチルフェノール混合物の商標である）。

【0043】発明者は、アルカリ金属不純物を含む市販の非イオン系界面活性剤を使って、シリコン酸化物をベースとする膜を堆積した。一般に、市販の非イオン系界面活性剤には、アルカリ金属不純物がおおよそ100から1000ppmの範囲で存在する。このような膜は、非常に低い誘電率、良い粘着性、高い弾性係数、小さな孔径等のマイクロエレクトロニクス素子のための必要な条件を持っているが、界面活性剤内に含まれるアルカリ金属とアルカリイオン不純物の許容できないレベルの混在により、マイクロエレクトロニクスへの利用においては、これらのシリコン酸化物をベースにする許容できない膜を形成することになった。上述のように、ELK膜化学物質前駆体溶液中においてアルカリ金属不純物の濃度の許容できるレベルは、各種のアルカリ金属について20ppm未満であり、各アルカリ元素について10ppb未満であることが好ましい。

【0044】よって、発明者は、前駆体調剤中で改善された界面活性剤を使うことより、最小レベルの不純物を有するELK膜を形成するために使われ得る調剤を開発することを目的とした。この調剤ために改善された界面活性剤は、蒸留、イオン交換クロマトグラフィー、によって容易に精製可能であるか、理想的には、アルカリ金属化合物等の問題を含む不純物の使用なしに調製される。

【0045】（比較例2：精製された界面活性剤を使った前駆体調剤）この例においては、膜を堆積するために、精製された界面活性剤を使って前駆体調剤を作るためのプロセスについて記載する。先例（比較例1）の特定の調剤とこの例（比較例2）の調剤との違いは、この例の調剤が精製されたトリトン<sup>TM</sup>界面活性剤を使っているということである。塗布液に加える前に、このトリトン<sup>TM</sup>界面活性剤からはアルカリ金属不純物が除去された。精製された界面活性剤中のアルカリ金属不純物は、おおよそ50ppb未満であった。界面活性剤の精製は、一般的な手段を使って行われる。例えば、アルカリイオンが保持され、それに代わって水素イオンが放たれる、イオン交換カラムを利用することができる。この調剤を使うことにより、上述のステップ100からステップ150によるゾル-ゲルプロセスをベースにしてELK膜を堆積した。

【0046】しかし、一旦発明者が精製された界面活性剤を使って膜を堆積すると、膜中に孔が形成されないという、予想外の結果が発見された。ゆえに、膜は、予想以上に非常に薄い厚さに崩壊し、膜の誘電率は、許容されない値（3.0を超える）まで増加した。誘電率の増加は、少なくとも、膜中の孔の喪失によると思われる。よって、発明者は、市販用に存在するアルカリ金属イオン不純物を欠如させると、このような精製された調剤を使ってできた最終的な膜の特性に有害な衝撃が与えられることを見出した。

【0047】（発明の実施例1：精製された界面活性剤と添加物を使った前駆体調剤）本実施例は、前駆体溶液調剤を利用してゾル-ゲルをベースにしたプロセスを使った、多孔質シリコン酸化物をベースにした膜を堆積するための特定の調剤について記載する。この調剤は、本発明の実施形態に従い、精製された非イオン系界面活性剤及びイオン系添加物を含む。精製された界面活性剤中のアルカリ金属不純物は、おおよそ50ppb未満であった。この例（発明の実施例1）の調剤と先例（比較例2）の調剤との違いは、前駆体調剤への添加物の添加であり、以下に記載されている。この前駆体溶液調剤を用いると、最小レベルのアルカリ金属不純物を含む一方で、堆積された膜の特性は、2.5以下の誘電率及び高い有孔率という要求を満たす。

【0048】具体的な調剤においては、テトラメチルアンモニウムギ酸エステル、テトラメチルアンモニウム硝酸エステル、テトラメチルアンモニウムシュウ酸エステル、テトラメチル水酸化アンモニウム及びテトラメチルアンモニウムアセテートを含むテトラメチルアンモニウム塩が前駆体調剤に加えられた。その後、水と酸を含んでいる第1の溶液に添加物を加え、この第1の溶液を、TEOS、MTES、溶媒及び界面活性剤を含んでいる第2の溶液に加えることによって前駆体溶液を調剤した。次の熱処理中での酸成分の揮発化は、膜中の有効pHを、酸性から中性又はアルカリ性へとシフトさせたと考えられる。これによって、界面活性剤のまわりでゾル-ゲルネットワーク（孔壁への前駆体）の縮合をを促進させたと考えられる。しかし、他の機構も考えられる。添加物によって強化された3種類の調剤を使って、具体的に3種類の膜を調剤した。これらの3種類の膜は、以下の表1に示すとおり、ウエハ2-7上に形成された。3つの調剤に使われた添加物の種類とその量は、以下の表1に示されている。アルカリ金属イオン不純物を除去するために、表1に示される全ての場合に使われた界面活性剤は、精製されたトリトン<sup>TM</sup>114界面活性剤であった。

【0049】

【表1】



表1

ウェハ番号	使用された溶剤	添加物	厚さ (Å)	K
1	精製された114	なし	4055	3.3
2	精製された114	25%のテトラメチルアンモニウムギ酸エステル、0.25g	5903	2.12
3	精製された114	25%のテトラメチルアンモニウム硝酸エステル、0.06g	5907	2.14
4	精製された114	700 ppm テトラメチルアンモニウム水酸化物 (TMAH)	4830	2.28
5	精製された114	100 ppm TMAH	6480	2.28
6	精製された114	30 ppm TMAH	6268	2.27
7	精製された114	15 ppm TMAH	6409	2.24

【0050】表1は、表1に示される種々の前駆体調剤から堆積された膜の誘電率データを提供する。この表からわかるように、テトラメチルアンモニウム塩の添加による効果は、明らかである。たとえば、ウェハ1上に酸化物ベースの膜を堆積するために使われた調剤には、塩が加えられていない。表1からわかるように、ウェハ1の堆積膜の厚さは4055Åであり、誘電率は3.3である。一方、前駆体液にテトラメチルアンモニウムギ酸エステルを0.25g添加することにより、ウェハ2についての結果が得られた。これによって、堆積膜の厚さは5903Åであり、誘電率は2.12になった。ウェハ3に膜を堆積する前に、前駆体溶液にテトラメチルアンモニウムギ酸エステルを0.06g添加することによっても、同様の結果が得られた。増大した膜厚は、塩添加物を加えることで、膜中で増大した孔形成が起こることによるものであった。

【0051】ウェハ4、5、6及び7上に、多孔質酸化物膜を形成するための調剤では、添加物としてテトラメチルアンモニウム水酸化物 (TMAH) 溶液の2.4重量%溶液を使った。溶液に加えられた添加物の量は、前駆体調剤に対して、700ppmから15ppmの範囲であった。表1の結果から分かるように、TMAHにより、調剤中に添加物が存在しない精製された界面活性剤を使って形成された膜に比較してより厚い膜が形成された。一般に、TMAH添加による結果は、加えられたTMAHの量の増加により、添加物無しの調剤を使って堆積された膜に比べて、膜厚が増加し、膜の誘電率が減少

するという結果を生じた。これらの結果は、IMD又は他のエレクトロニクス利用のために望ましい膜特性を回復させるために、この処理法の有用性を確信させている。

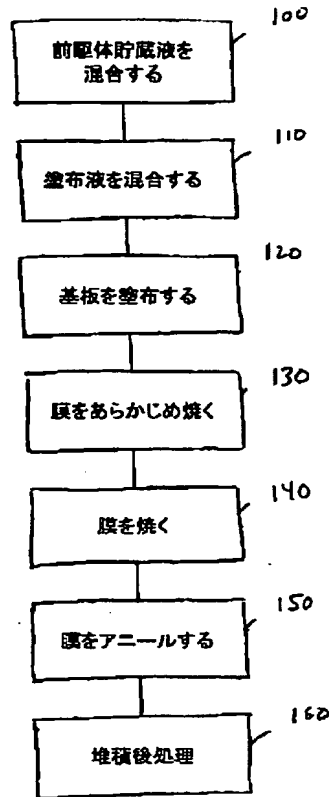
【0052】特定の理論によって制限されるわけではないが、発明者は、これらの結果は、熱処理ステップ中又はその前に、ゾルの縮合を促進させること、メソフェース構造を安定化させることにおいて、除去されたアルカリ金属と塩が同様の役割を果たすという事実によるものだと考える。さらに、これらの結果は、界面活性剤分子とシリカ種の間での改善された分子レベルでの相互作用によるものだと考える。既に知られているように、界面活性剤をテンプレートにした薄膜形成は、静電的相互作用又は水素結合による相互作用による、シリカと界面活性剤の共アセンブリに基づくものである。

【0053】本発明の幾つかの実施形態を完全に記載したことにより、本発明にしたがい多孔質酸化物膜を堆積するための前駆体溶液を作るための、同等であるか代替する他の多くの方法が、当業者には明らかであろう。たとえば、イオン系添加物を、原液か前駆体溶液に加えることができる。これらの同等法は、本発明の範囲内で含まれるものであり、添付の請求項に記載されている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】多孔質シリコン酸化層を堆積するために、テンプレート化されたゾルゲルプロセスが使われる、一般的なプロセスのフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>  
C 0 9 D 183/02  
H 0 1 L 21/768

識別記号

F I  
C 0 9 D 183/02  
H 0 1 L 21/90

テマコード (参考)

P  
V

(71) 出願人 591035368  
エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
インコーポレイテッド  
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ  
ンタウン ハミルトン ブールヴァード  
7201  
(72) 発明者 ロバート ビー. マンダル  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
サラトガ, アローヨ デ アーグロ  
12472

(72) 発明者 アレックス デモス  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
フリーモント, レッド ホーク サーク  
ル 1401  
(72) 発明者 ティモシー ウェイドマン  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
サニーヴェイル, ヘンダーソン アヴェ  
ニュー 776  
(72) 発明者 マイケル ビー. ノールト  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
サン ノゼ, チャリス コート 1242

(72)発明者 ニコラオス ベキアリス  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
サン ノゼ, アルバニー ドライブ  
4390 ナンバー43  
(72)発明者 スコット ジェフリー ウェイゲル  
アメリカ合衆国, ペンシルヴェニア州,  
アレントウン, エルム ロード 246  
(72)発明者 リー エー. セネカル  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
ヴィスタ, ヴィア クリスティーナ  
1302

(72)発明者 ジェイムズ イー. マック ドーガル  
アメリカ合衆国, ペンシルヴェニア州,  
ニュー トリポリ, ガン クラブ ロ  
ード 7410

(72)発明者 ハレーシュ スリディナム  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
ヴィスタ, カントリーサイド ドライブ  
1690

Fターム(参考) 4D075 BB16X BB26Z BB28Z BB93Z  
CA02 CA23 CA47 DA06 DC22  
EA06 EA12 EB43 EB47 EC07  
EC35 EC37 EC54  
4J038 DL021 DL032 DL082 JA35  
JB01 KA04 KA06 KA09 NA21  
5F033 RR04 RR29 SS22 XX24  
5F058 BA20 BC02 BC04 BF46 BH01